

**З.Ф. Томашик, О.С. Чернюк*, В.М. Томашик,
В.І. Гриців*, Н.В. Кусяк***

ХІМІКО-ДИНАМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ GaAs ТА GaSb ТРАВІЛЬНИМИ СУМІШАМИ СИСТЕМ HNO₃—HCl—РОЗЧИННИК

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено механізм та кінетику хімічної взаємодії GaAs та GaSb з розчинами систем HNO₃—HCl—H₂O (ацетатна, цитратна кислота). Визначено основні закономірності хімічного травлення вказаних напівпровідникових матеріалів і побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення. З'ясовано вплив вмісту компонентів травильних композицій на швидкість і якість полірування поверхні зразків GaSb та GaAs та визначено концентраційні межі розчинів, що можуть бути використані для хіміко-динамічного полірування поверхні зразків GaSb і GaAs.

ВСТУП

Для передпланарної та передепітаксійної обробки напівпровідників з метою отримання полірованої поверхні заданої товщини, очищеної від забруднень та оксидів, використовується хіміко-динамічне полірування (ХДП). Ефективне застосування цього методу на різних етапах виготовлення підкладок можливе тільки за умови розробки травильників з прогнозованою швидкістю знімання матеріалу, шорсткістю поверхні та деякими іншими параметрами.

Для хімічної обробки напівпровідникових сполук типу A^{III}B^V використовують травильні композиції на основі хлоридної кислоти. Було встановлено, що розчини системи HNO₃—HCl з об'ємною часткою хлоридної кислоти 50—90 % можуть бути основою травильників для ХДП InAs та InSb [1]. При цьому процес розчинення індійарсеніду лімітується дифузійними стадіями, а процес розчинення індістібіду — кінетичними [1].

При хімічному травленні поверхні (001) GaAs через маску SiO₂ в розчинах складу 0,5 ч. HCl + 0,5 ч. HNO₃ + 1 ч. H₂O було одержано високоякісну поверхню без ямок травлення [2]. В розчинах кислот HCl та HNO₃ швидкість розчинення GaAs має низькі значення і практично не залежить від їх концентрації [3]. У праці [4] для обробки GaAs запропоновано використовувати полірувальні розчини складів 1 ч. HNO₃ + 1 ч. HCl та 1 ч. HNO₃ + 3 ч. HCl + 1 ч. H₂O.

Інфрачервоні спектри поглинання анізотропно травленого GaAs в травильниках на основі HNO₃ дали змогу встановити, що на поверхні зразків утворюється As₂O₃, а іони галію переходять у розчин. На поверхні InSb за тих самих умов утворюється оксид Sb₂O₃ [5]. У праці [6] методом рентгенофотоemisійної спектроскопії досліджено поверхневий шар GaAs і показано, що вміст галію в ньому після обробки в кислих розчинах зменшується. Розчини системи HBr—HCl—HNO₃—CH₃COOH можна застосовувати при підготовці підкладок для молекулярно-променевої епітаксії [7], при цьому ацетатна кислота розчиняє галогеніди та оксиди Ga і Sb, що утворюються унаслідок травлення на поверхні.

Аналіз літературних даних свідчить про перспективність використання розчинів системи HNO₃—HCl для формування на їх основі різноманітних травильних композицій. Метою даної роботи є систематичне дослідження хімічної взаємодії GaAs та GaSb з розчинами

систем $\text{HNO}_3\text{—HCl}$ — розчинник для формування на їх основі травильників для ХДП, причому розчинником утворюваних на поверхні продуктів взаємодії обрано воду та ацетатну і цитратну кислоти.

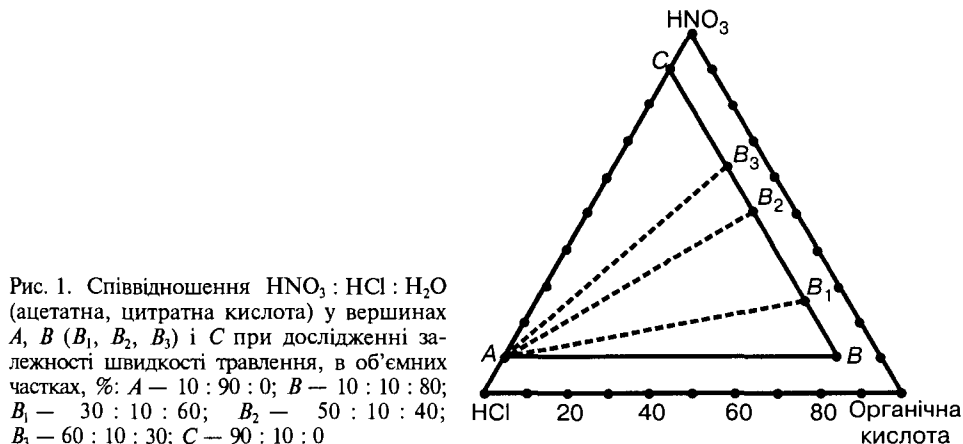
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для експериментального дослідження кінетики та механізму хімічної взаємодії GaAs та GaSb з розчинами систем $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ (ацетатна, цитратна кислота) використовували зразки галійарсеніду та галійстибиду напівпровідникової чистоти. Вимірювання здійснювали на пластинах площею поверхні $0,5\text{—}0,6\text{ см}^2$ та товщиною $2\text{—}2,5\text{ мм}$. Розчини травильних композицій готували, змішуючи 70%-ну HNO_3 марки «ос. ч», 35%-ну HCl , 100%-ну ацетатну та 18%-ну цитратну кислоти (всі марки «хч»).

Концентраційну залежність швидкості травлення вивчали за відтворених гідродинамічних умов при $20\text{ }^\circ\text{C}$ з використанням диску, що обертається зі швидкістю 110 хв^{-1} , згідно з методикою, наведеною в [1]. Стан поверхні після хімічного травлення контролювали за допомогою універсального мікроскопу з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25 до 1600, а шорсткість полірованої поверхні вимірювали на профілометрі ДЕКТAK 3030 AUTO II.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Поверхні однакових швидкостей травлення GaSb та GaAs в розчинах систем $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ (ацетатна, цитратна кислота) будували за результатами експериментальних вимірювань з використанням математичного планування експерименту на симплексах (рівняння регресії четвертої степені). Області співвідношень вихідних компонентів, що використовувалися при дослідженні хімічної взаємодії травильних композицій з GaSb та GaAs, зображені на рис. 1. Як видно з отриманих діаграм Гіббса (рис. 2, 3), швидкості розчинення досліджуваних матеріалів досягають 90 мкм/хв , а поверхні однакових швидкостей розчинення подібні між собою. З'ясовано, що збільшення вмісту розчинника в складі травильника призводить до зменшення швидкості розчинення GaSb та GaAs. Мінімальні значення швидкостей розчинення знаходяться в області, збагаченій розчинником, а максимальні при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 1$ та мінімальному вмісті органічної кислоти і води — поблизу сторони AC концентраційного трикутника. Винятком є взаємодія GaSb з розчинами системи $\text{HNO}_3\text{—HCl}$ — ацетатна кислота, коли склади травильних композицій з максимальними



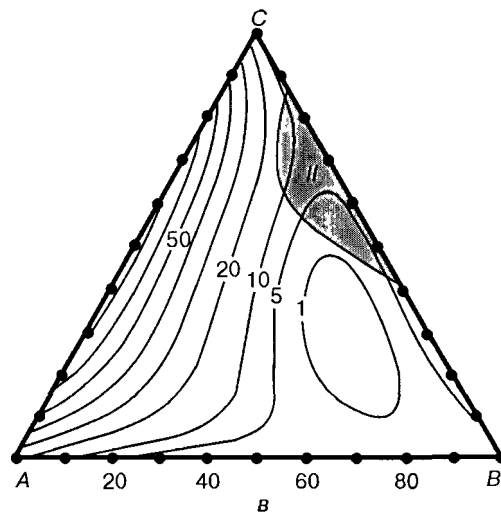
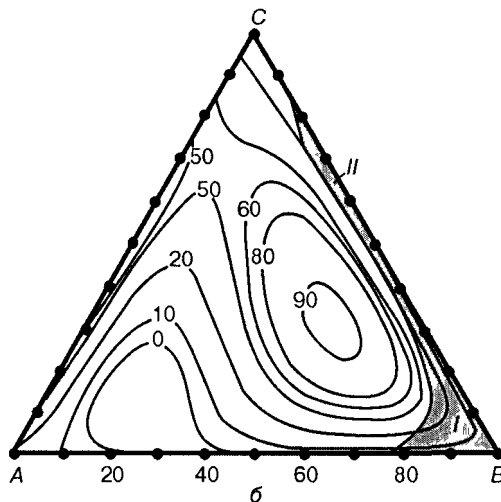
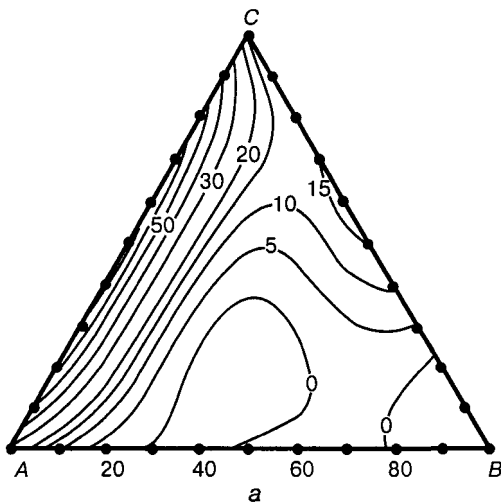


Рис. 2. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb в розчинах систем $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ (а), $\text{HNO}_3\text{—HCl—}$ ацетатна кислота (б), $\text{HNO}_3\text{—HCl—}$ цитратна кислота (в): I — області полірувальних травильних композицій; II — склади розчинів, які утворюють дзеркальну поверхню після зняття утворених плівок

швидкостями розчинення збагачені ацетатною кислотою. Збільшення вмісту HNO_3 , яка є сильним окисником і пасивує поверхню GaSb і GaAs продуктами окислення стибію та арсену, призводить до збільшення інтенсивності утворення плівок на поверхні зразків.

Експериментальні дослідження дозволили встановити, що для ХДП галійстибіду практичний інтерес представляють розчини з об'ємною часткою складових, %: (10—30) HNO_3 + (0—10) HCl + (60—80) CH_3COOH , при цьому швидкість травлення знаходиться в межах 3—20 мкм/хв (рис. 2, б, область I). Для хімічного полірування зразків GaAs можна використовувати розчини з об'ємною часткою складових, %: (20—25) HNO_3 + (30—50) HCl + (30—45) CH_3COOH (рис. 3, б, область I). В травильних сумішах з об'ємною часткою складових, %: (50—70) HNO_3 + (0—10) HCl + (20—40) ацетатної або цитратної кислоти (рис. 2, б, в, область II) хімічна обробка призводить до утворення на поверхні зразків GaSb пасивуючих плівок сірого кольору, які легко знімаються при зануренні зразка на 2 с у розчин складу 3 ч. HNO_3 + 7 ч. HCl , при цьому поверхня набуває дзеркального вигляду.

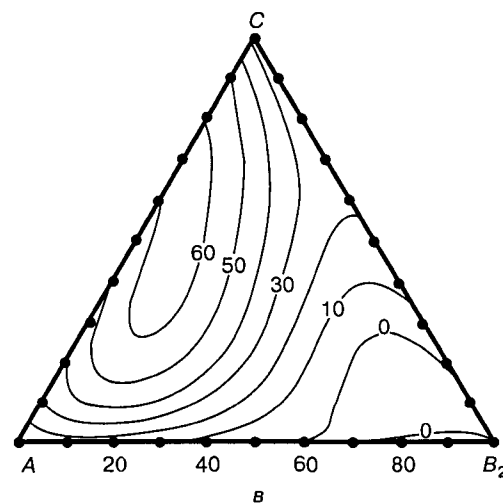
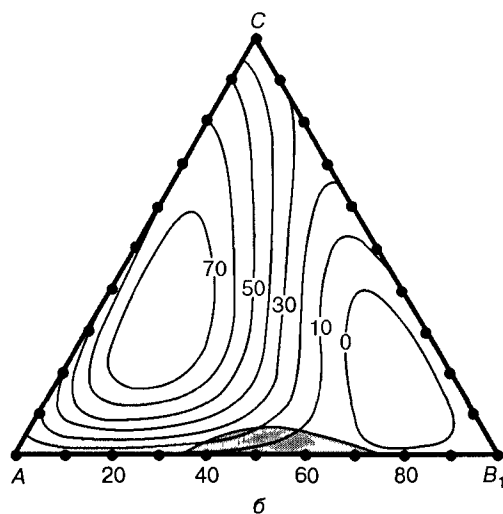
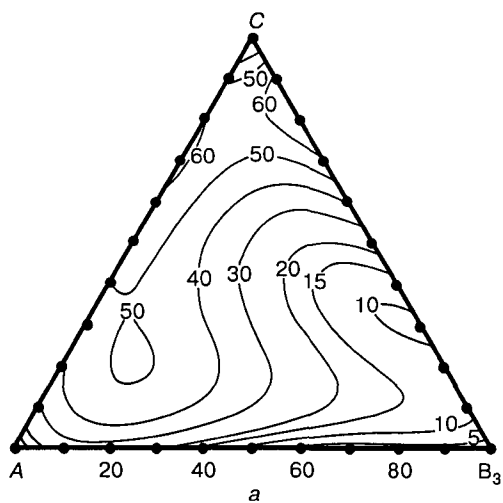
Для поліруючих розчинів з об'ємною часткою складових, %: 30 HNO_3 + 30 HCl + 40 CH_3COOH (розчин 1); 30 HNO_3 + 10 HCl + 60 CH_3COOH (розчин 2); 55 HNO_3 + 20 HCl + 25 цитратної кислоти (розчин 3) та 25 HNO_3 + 60 HCl + 15 цитратної кислоти (розчин 4) досліджені кінетичні закономірнос-

Рис. 3. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs в розчинах систем $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ (а), $\text{HNO}_3\text{—HCl—}$ ацетатна кислота (б), $\text{HNO}_3\text{—HCl—}$ цитратна кислота (в)

ті процесу хімічного травлення GaSb та GaAs, що дало можливість визначити механізми лімітування процесу розчинення. Залежності швидкості розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів від частоти обертання диска наведені на рис. 4. Видно, що травлення GaSb проходить за кінетичним механізмом, оскільки відповідні прямі паралельні осі абсцис, а для розчинення GaAs характерний змішаний механізм лімітування процесу розчинення, оскільки пряма 4 утворює кут з віссю абсцис та відсікає відрізок на осі ординат.

З результатів дослідження температурних залежностей швидкості розчинення в тих же сумішах розчинів розраховані значення уявної енергії активації (E_a), які становлять відповідно 176 (розчин 1), 3,2 (розчин 2), 73,4 (розчин 3) та 31,2 кДж/моль (розчин 4). Оскільки при $E_a < 40$ кДж/моль процес лімітується дифузійними стадіями, а при $E_a > 40$ кДж/моль — кінетичними, можна зробити висновок, що розчинення антимоніду галію в розчинах 1 та 3 характеризується кінетичним механізмом. У випадку розчину 2 можлива часткова пасивація поверхні при підвищенні температури травильної композиції, і саме цим може бути зумовлено низьке значення уявної енергії активації. Для травлення GaAs в розчині 4 характерний змішаний механізм розчинення при домінуванні дифузійних процесів.

Унаслідок проведення експериментальних досліджень з'ясо-



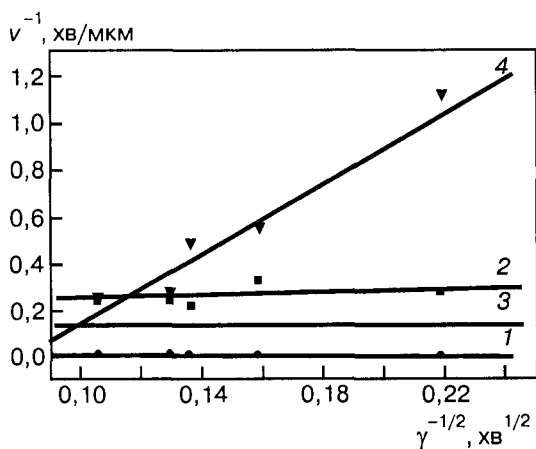


Рис 4 Залежність швидкості розчинення GaSb (1, 2, 3) та GaAs (4) від швидкості обертання диска при $T = 293$ К для розчинів з об'ємною часткою складових, % 1 — 30 HNO_3 , 30 HCl , 40 ацетатної кислоти, 2 — 30 HNO_3 , 10 HCl , 60 ацетатної кислоти, 3 — 55 HNO_3 , 20 HCl , 25 цитратної кислоти, 4 — 25 HNO_3 , 60 HCl , 15 цитратної кислоти

вано, що процес ХДП поверхні зразків GaAs та GaSb необхідно проводити при 293 К та швидкості обертання диска 85—110 хв^{-1} , а потім промивати їх декілька разів дистильованою водою та висушувати на повітрі.

ВИСНОВКИ

Досліджено кінетику процесів розчинення GaSb та GaAs в травильних композиціях систем HNO_3 — HCl — H_2O (ацетатна, цитратна кислота). З'ясовано, що швидкість полірування залежить від складу поліруючих травильників і може змінюватися в інтервалі від 3 до 20 мкм/хв . Невеликі швидкості розчинення, імовірно, зумовлені частковою пасивацією поверхні при утворенні на ній продуктів хімічної взаємодії напівпровідникового матеріалу з травильником. Оптимізовані склади травильних сумішей пропонується застосовувати для ХДП галій-арсеніду та галійстибду.

- 1 Томашик З Ф, Даниленко С Г, Томашик В Н Растворение арсенида и антимонида индия в растворах HNO_3 — HCl // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника — Киев Наук думка, 1999 — Вып 34 — С 60—65
- 2 Adachi Sadao, Kunishige Oe Chemical Etching Characteristics of (001) GaAs // J Electrochem Soc — 1983 — **130**, N 12 — P 2427—2435
- 3 Hsieh H F, Shih H C The electrochemical nature of GaAs in acids a comparison with InP // J Electrochem Soc — 1991 — **138**, N 7 — P 1965—1970
- 4 Фост Дж Травление соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ // Травление полупроводников — М Мир, 1965 — С 202—204
- 5 Горбач Т Я, Котова Н В, Пидлисний Е В Структура оксидов на поверхностях анизотропно-травленных полупроводников // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника — Киев Наук думка, 1990 — Вып 18 — С 22—25
- 6 Іващук А В Хімічне травлення поверхні арсеніду галію перед нанесенням металізації омичних контактів // Фізика і хімія твердого тіла — 2001 — **2**, № 1 — С 125—130
- 7 Silga M, Da Silva F W O, Raisin C, Lassabatere L Preparation chimique des substrats GaSb (100) en vue de l'épitaxie // Vide, couches minces — 1988 — **43**, N 24 — P 163—164

Інститут фізики напівпровідників
ім В Є Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ

* Житомирський державний
університет ім Івана Франка
Вул В Бердичівська, 40
10001 Житомир

Отримано 31 03 2005

НАЦИОНАЛЬНАЯ
АКАДЕМИЯ НАУК
УКРАИНЫ

ИНСТИТУТ
ФИЗИКИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ
им. В.Е. ЛАШКАРЕВА

ОТДЕЛЕНИЕ
ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

ОПТОЭЛЕКТРОНИКА И ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ТЕХНИКА

OPTOELECTRONICS and SEMICONDUCTOR TECHNICS

КИЕВ
НАУКОВА ДУМКА
2005

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ
ОСНОВАН В 1982 г.

ВЫПУСК 40

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Свечников С.В., Злобин С.А.</i> Видимая фотолюминесценция наноструктур на основе кремния, углерода и карбида кремния (обзор).....	5
<i>Баранський П.І., Гайдар Г.П., Долголенко О.П., Литовченко П.Г.</i> Електрично малоактивні домішки і проблема надвисокої чистоти напівпровідникових матеріалів Si і Ge (огляд)	34
<i>Власенко А.И., Гасан-заде С.Г., Сальков Е.А., Шепельский Г.А.</i> Особенности фотопроводимости узкощелевых полупроводников A_2B_6 (обзор)	47
<i>Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Свечников С.В.</i> Емкостные свойства структур с низкоразмерным кремнием (обзор).....	61
<i>Евтух А.А., Ключ Н.И., Литовченко В.Г., Семененко Н.А., Неселевская Л.В.</i> Улучшение эмиссионных свойств пористого кремния при покрытии тонкой алмазоподобной углеродной пленкой.....	81
<i>Лысенко В.С., Тягульский И.П., Назаров А.Н., Осюк И.Н., Гоменюк Ю.В.</i> Исследования термостимулированной полевой эмиссии в структурах SIMOX при криогенных температурах.....	88
<i>Власенко О.І., Власенко З.К., Курило І.В., Рудий І.О.</i> Флуктуації складу, викликані механічними пошкодженнями поверхні кристалів CdTe	96
<i>Власенко А.И., Власенко З.К., Курило И.В., Рудый И.А.</i> Влияние локальных поверхностных деформаций подложки CdTe на структуру и состав эпитаксиальных слоев CdHgTe в начальных стадиях их роста	101

Камуз А.М., Олексенко П.Ф., Камуз О.А., Камуз В.Г. Микросенсор на несимметричном нерегулярном волноводе	106
Власенко Н.А., Олексенко П.Ф., Велігура Л.І., Денисова З.Л., Кононець Я.Ф., Кладько В.П., Циркунов Ю.Я., Горонескуль В.Ю. Електролюмінесцентний сенсор рентгенівського випромінювання	113
Аснїс Ю.А., Баранський П.І., Бабич В.М., Заболотін С.П., <u>Скорород М.Я</u> Проблеми, пов'язані з отриманням надчистих від легуючих і залишкових домішок кристалів Si за умов мікрогравітації	120
Кукла А.Л., Гринько Д.А., Павлюченко А.С., Котляр В.А., Барабаш Ю.М. Хеморезисторы на основе нанокompозитных золотоорганических пленок	127
Бурлаченко Ю.В., Снопко Б.А. Управление адсорбционно-десорбционными процессами на поверхности химических сенсоров на основе фоточувствительных пленок фталоцианинов	136
Бойко В.Г., Гурьянов С.Н., Заяц Н.С., Мухльо М.А. Обработка технологии получения оксидных пленок для различных структур оптоэлектроники на промышленной установке магнетронного типа «Катод-1М»	143
Павелец С.Ю., Стадник А.А., Мишук О.А., Павелец А.М. Многослойные варизонные фотоэлектрические преобразователи для ультрафиолетовой фотоэлектроники	149
Матяш И.Е., Сердега Б.К. Особенности поляризационно-модуляционной диагностики диэлектрической анизотропии материалов	155
Томашик З.Ф., Чернюк О.С., Томашик В.М., Гриців В.І., Кусяк Н.В. Хімікодинамічне полірування GaAs та GaSb травильними сумішами систем HNO_3 — HCl —розчинник	162
Серіцан О.В., Фейчук П.І., Томашик В.М., Щербак Л.П., Копач О.В. Взаємодія телуридів індію з кадмієм	167
Христосенко Р.В., Хоруженко В.Ю., Костюкевич Е.В., Самойлов А.В., Самойлова И.А., Ширишов Ю.М. Анализ изменения цвета тонких пленок как основа построения интерференционных газовых сенсоров	172
Маркевич И.В., Кушниренко В.И., Борковская Л.Ю., Хоменкова Л.Ю. «Остаточные» доноры в оксиде цинка: природа и влияние на свойства кристаллов	179
Яганов П.О. Оптоелектронні ключові термopетворювачі на кремнієвій структурі з діелектричною ізоляцією	190
Гринько Д.О., Курдюков В.В., Мужичок О.О. Дослідження кінетики сублімації полярних органічних молекулярних сполук	195
Дзян А.С., Евтух А.А., Семененко Н.А. Предварительные активирующие обработки поверхности в процессе плазмохимического травления кремния и его соединений	204
Рогозін І.В. Власно-дефектна та домішкова люмінесценція нітриду галію	215
Лысюк И.А., Голенков А.Г., Забудский В.В., Сизов Ф.Ф., Бунчук С.Г. Определение температурного диапазона функционирования ИК-линеек (10 мкм) фотодиодов $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$	223
Литвинова М.Б., Штанько А.Д. Формирование механических напряжений в монокристаллах полуизолирующего нелегированного арсенида галлия в результате высокотемпературного отжига	228
Кретулис В.С., Минакова И.Е., Олексенко П.Ф. Коррекция погрешности измерительного канала автоматизированных информационно-измерительных средств контроля параметров диодных и транзисторных оптронов	234
Сукач А.В., Тетеркин В.В., Попович В.Д. Влияние неоднородного распределения примеси хлора на механизмы переноса заряда в полуизолирующих кристаллах теллурида кадмия, полученных из паровой фазы	240
Сукач А.В., Олейник Г.С., Тетеркин В.В., Ворощенко А.Т., Лукьяненко В.И., Нужная Т.П. Исследование механизмов переноса заряда в диффузионных InAs p—n-переходах	248
Власкина С.И., Родионов В.Е., Свечников Г.С. Высокоэффективные солнечные элементы на основе арсенида галлия (обзор)	258